

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/50, C11D 1/66, 1/86, 1/825</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29981</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. Oktober 1996 (03.10.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/01198 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. März 1996 (20.03.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 11 571.6      29. März 1995 (29.03.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). STRAUSS, Gabriele [DE/DE]; Wiedfeld 2, D-40589 Düsseldorf (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i>	

**(54) Title:** PEARLY LUSTRE CONCENTRATE WITH NEWTONIAN VISCOSITY

**(54) Bezeichnung:** PERLGLANZKONZENTRAT MIT NEWTON'SCHEM VISKOSITÄTSVERHALTEN

**(57) Abstract**

The invention concerns pearly lustre concentrates in the form of an aqueous dispersion having between 10 and 40 wt % pearly lustre-forming components and between 15 and 55 wt % emulsifiers. The concentrates contain as emulsifiers alkylpolyglycosides of general formula (I), RO-(Z)<sub>x</sub>, in which R stands for a C<sub>6</sub> to C<sub>22</sub> alkyl group, Z stands for a mono or oligosaccharide, x is a number from 1.1 to 5, or their addition products with 1 to 10 molecules ethylene oxide and/or propylene oxide. The concentrates are characterized by a Newtonian flow behaviour when they are free of emulsifiers with -COO<sup>-</sup> and -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups, such that these concentrates are considerably easier to handle.

**(57) Zusammenfassung**

Perlglanzkonzentrate in Form einer wässrigen Dispersion mit 10 bis 40 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten und 15 bis 55 Gew.-% an Emulgatoren, die als Emulgatoren Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel (I), RO-(Z)<sub>x</sub>, in der R steht für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Z für einen Mono- oder Oligosaccharid, x für eine Zahl von 1,1 bis 5, oder deren Anlagerungsprodukte mit 1 bis 10 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid enthalten, zeichnen sich durch ein newton'sches Fließverhalten aus, wenn sie frei von Emulgatoren mit -COO<sup>-</sup>- und -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen sind. Dadurch wird die Handhabung solcher Konzentrate wesentlich erleichtert.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LT	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

"Perlglanzkonzentrat mit newton'schem Viskositätsverhalten"

Gegenstand der Erfindung ist ein Perlglanzkonzentrat in Form einer niedrigviskosen wäßrigen Dispersion mit einem Gehalt von 10 - 40 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten, das newton'sches Strömungsverhalten aufweist.

Wäßrigen Zubereitungen von Tensiden und kosmetischen Präparaten kann man durch Einarbeitung von Substanzen, die nach dem Abkühlen in Form feiner, perlmuttartig aussehender Kristalle ausfallen und in den Zubereitungen dispergiert bleiben, ein perlglänzendes, ästhetisch ansprechendes Aussehen verleihen. Als perlglanzbildende Stoffe eignen sich z. B. die Mono-, Di- und gegebenenfalls Triester von Ethylenglykol oder Glycerin mit C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, oligomere Alkylenglykolester dieser Art, wie beispielsweise PEG-3-distearate, Fettsäuren sowie Monoalkanolamide von Fettsäuren.

Es ist auch bekannt, die genannten Perlglanzbildner in Wasser oder in wäßrigen Emulgatorlösungen stabil zu dispergieren und die auf diese Weise erhaltenen konzentrierten Perlglanzdispersionen den perlglänzend auszustattenden Zubereitungen ohne Erwärmung zuzusetzen, so daß sich das für die Einarbeitung sonst erforderliche Erwärmen und Abkühlen zur Bildung der Perlglanzkristalle erübrigt.

Ein Problem bei der Herstellung und Anwendung von Perlglanzkonzentraten stellt die Fließ- und Pumpfähigkeit dar. Vor allem bei hohen Konzentrationen an perlglanzbildenden Komponenten und Emulgatoren ist die Fließ- und Pumpfähigkeit häufig stark eingeschränkt, oder es liegen sogar Mischungen vor, die nicht fließfähig sind und auch mit den gängigen Apparaturen nicht pumpbar sind.

In den deutschen Patentanmeldungen DE 38 43 572 und DE 41 03 551 wurde daher vorgeschlagen, die Viskosität von Perlglanzkonzentraten durch Zugabe von niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen zu senken und dadurch Fließ- und Pumpfähigkeit zu erreichen.

In der internationalen Patentanmeldung WO 94/24248 wurden Perlglanzmittel auf einer Alkylpolyglykosid/Betain-Tensidbasis vorgeschlagen, die ebenfalls Glykole enthalten.

Wenngleich nach den Lehren dieser Druckschriften Perlglanzkonzentrate bereitgestellt werden können, die hinreichend pump- bzw. fließfähig für eine übliche Verarbeitung sind, können diese Produkte noch nicht vollständig befriedigen. Ursache dafür ist das ausgeprägt nichtnewton'sche oder thixotrope Verhalten dieser Konzentrate.

So wird insbesondere nach längeren Lagerungszeiten ein thixotroper Viskositätsaufbau beobachtet. Weiterhin bleibt aufgrund der Fließgrenze im Vorratsbehälter stets eine mehr oder weniger dicke Produktschicht an den Wandungen zurück, die nur mit immensem Aufwand oder im Rahmen von Reinigungsoperationen entfernt werden kann. Im letzteren Fall geht somit ein Teil des Produktes für die Verarbeitung verloren. Schließlich ist der Druckverlust beim Pumpen für nicht-newton'sche Flüssigkeiten deutlich höher als für newton'sche Flüssigkeiten, was insbesondere zu Beginn des Pumpvorganges erhöhte Leistungsanforderungen an die Pumpeinrichtung stellt.

Es besteht daher nach wie vor ein Bedarf an Perlglanzkonzentraten, die sich sowohl durch niedrige Viskositäten, d.h. Pump- oder Fließfähigkeit, insbesondere aber auch durch ein newtonsches Viskositätsverhalten auszeichnen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung von Alkylpolyglykosiden als Emulgatoren niedrigviskose Perlglanzkonzentrate formuliert werden können, die das Viskositätsverhalten newtonscher Flüssigkeiten aufweisen. Dieses Viskositätsverhalten tritt nur auf, wenn die eingesetzten Emulgatoren überwiegend zur Klasse der Alkylpolyglykoside gehören; z.B. führen in der Regel bereits geringe Mengen an Emulgatoren mit -COO- und -OSO<sub>3</sub>-Gruppen zu ausgeprägt nichtnewton'schem Verhalten der Perlglanzkonzentrate.

Gegenstand der Anmeldung ist s mit ein Perlglanzkonzentrat in Form einer wäßrigen Dispersion mit 10 - 40 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten

und 15 - 55 Gew.-% an Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Emulgatoren um Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel (I),



in der R steht für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Z für einen Mono- oder Oligosaccharid, x für eine Zahl von 1,1 bis 5, oder deren Anlagerungsprodukte mit 1 bis 10 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid handelt, und das Perlglanzkonzentrat frei von Emulgatoren mit  $-COO^-$ - und  $-OSO_3^-$ -Gruppen ist.

Unter perlglanzbildenden Komponenten werden schmelzbare Fett- oder Wachs-körper verstanden, die beim Abkühlen ihrer wäßrigen Lösungen oder Emul-sionen in einem Temperaturbereich von etwa 30 - 90 °C in Form feiner, perlglänzender Körper auskristallisieren.

Zu diesen schmelzbaren Fett- oder Wachskörpern gehören

(A1) Ester der Formel (II),



in der  $R^1$  eine lineare Fettacylgruppe mit 14 bis 22 C-Atomen,  $R^2$  Wasserstoff oder eine Gruppe  $R^1$ ,  $n = 2$  oder 3 und x eine Zahl von 1 bis 4 ist,

(A2) Monoalkanolamide der allgemeinen Formel (III),



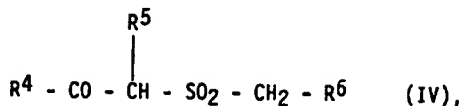
in der  $R^3$  eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen, und X eine Gruppe  $-CH_2-CH_2-OH$ , eine Gruppe  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$  oder eine Gruppe  $-C(CH_3)_2-OH$  darstellt,

(A3) lineare, gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen,

(A4) Mono-, Di- und Triester des Glycerins mit linearen, gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen sowie

...

(A5) 8-Ketosulfone der allgemeinen Formel (IV),



in der R<sup>4</sup> eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 11 bis 21 C-Atomen, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoffatome oder gemeinsam eine Ethylengruppe, die mit der zwischen R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> liegenden Gruppe einen Tetrahydrothiophendioxiding bildet, darstellen.

Als Ester (A1) der allgemeinen Formel R<sup>1</sup>(OC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)<sub>x</sub>OR<sup>2</sup> können z. B. die Mono- und Diester des Ethylenglykols und Propylenglykols mit höheren Fettsäuren, z. B. mit Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure, oder die Diester des Diethylenglykols oder des Triethylenglykols mit solchen Fettsäuren eingesetzt werden. Geeignet sind auch Mischungen von Mono- und Diestern der genannten Glykole mit Fettsäuregemischen, z. B. mit gehärteter Talgfettsäure, Palmfettsäure oder mit der gesättigten C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäurefraktion der Talgfettsäure. Bevorzugt geeignet sind der Ethylenglykolmono- und/oder -diester der Palmitin- und/oder Stearinsäure.

Bevorzugte Monoalkanolamide (A2) sind die Monoethanolamide. Diese Verbindungen können einen einheitlichen Alkylrest enthalten. Es ist jedoch üblich, bei der Herstellung der Alkanolamide von Fettsäuregemischen aus natürlichen Quellen, z.B. Kokosfettsäuren, auszugehen, so daß entsprechende Mischungen bezüglich der Alkylreste vorliegen.

Als lineare Fettsäuren (A3) können z. B. Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure oder Behensäure eingesetzt werden, geeignet sind aber auch technische Fettsäureschnitte, die ganz oder überwiegend aus Fettsäuren mit 16 bis 22 C-Atomen bestehen, z. B. Palmitin-Stearinsäure-Fractionen, wie sie aus Talgfettsäure oder Palmfettsäure durch Abtrennung der bei +5 °C flüssigen Fettsäuren gewonnen werden oder Palmitin-Stearinsäure-Fractionen, wie sie durch Härten von Talgfettsäure oder Palmfettsäure erhältlich sind.

Zu den in der erfindungsgemäßen Lehre verwendbaren Estern des Glycerins (A4) gehören die Mono-, Di- und insbesondere Triester mit Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure, sowie mit Mischungen dieser Fettsäuren.

Gegenüber den bekannten Ethylenglykolmono- und -diestern haben die  $\beta$ -Ketosulfone (A5) der allgemeinen Formel (IV) den Vorteil, daß der Perlglanz der Zubereitungen eine höhere Thermostabilität aufweist, d.h. daß der Perlglanz beim Erwärmen der Zubereitungen auf über 50 °C, teilweise sogar auf über 70 °C, über mehrere Stunden erhalten bleibt. Hinsichtlich weiterer Informationen zu den genannten  $\beta$ -Ketosulfonen wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Patentanmeldung 35 08 051 hingewiesen.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate können sowohl ausschließlich Vertreter einer dieser Verbindungsklassen als auch Mischungen von Vertretern mehrerer dieser Verbindungsklassen enthalten.

Bevorzugte perlglanzbildende Komponenten sind Vertreter der Klassen (A1) bis (A4).

Fettsäure-mono- oder -dialkanolamide, also perlglanzbildende Komponenten der Gruppe (A2), und deren Derivate werden aber in jüngster Zeit verdächtigt, an der Bildung von Nitroaminen beteiligt zu sein. Es kann daher erwünscht sein, kosmetische Zubereitungen ohne solche Alkanolamine und Alkanolamin-Derivate zu formulieren. Aus diesem Grunde können Verbindungen der Klassen (A1), (A3) und (A4) besonders bevorzugte perlglanzbildende Komponenten sein.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Perlglanzkonzentrate, deren perlglanzbildende Komponenten zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 70 Gew.-%, aus Ethylenglykoldistearat bestehen.

Als Emulgatoren enthalten die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate ausschließlich oder überwiegend Alkylpolyglykoside.

Die Alkylpolyglykoside gemäß Formel (I) sind durch folgende Parameter gekennzeichnet:

...



Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylglykoside können lediglich einen bestimmten Alkylrest R enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R

- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 2 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosid-

...

einheit enthalten. Auch diese Produkte stellen üblicherweise keine einheitlichen Verbindungen dar, sondern weisen in Abhängigkeit von dem gewählten Ethoxylierungsverfahren eine entsprechende Homologenverteilung auf. Solche alkoxylierten Verbindungen können beispielsweise dadurch erhalten werden, daß zur Synthese der Alkylpolyglykoside ethoxylierte Fettalkohole verwendet werden. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ist die Verwendung der nicht alkoxylierten Verbindungen allerdings bevorzugt.

Wie bereits aufgeführt, ist das newton'sche Viskositätsverhalten der Perlglanzkonzentrate auf die Wahl der Alkylpolyglykoside als Emulgatoren zurückzuführen. Es wurde jedoch auch gefunden, daß in einer Reihe von Fällen die Zugabe weiterer Emulgatoren nicht zum Verlust dieses Viskositätsverhaltens führt. Bei diesen Emulgatoren handelt es sich insbesondere um weitere nichtionische Emulgatoren. Diese können in vielen Fällen in Mengen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere in Mengen bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Mengen an Alkylpolyglykosid, enthalten sein, ohne nichtnewton'sches Viskositätsverhalten zu induzieren.

Geeignete nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte und
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und gehärtetes Ricinusöl.

Ebenfalls geeignet sind Mischungen von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Weiterhin haben sich in einer Reihe von Fällen auch kationische Emulgatoren als erfindungsgemäß geeignete, weitere Emulgatoren erwiesen.

Schließlich können erfindungsgemäß in der Regel auch anionische Emulgatoren eingesetzt werden, die als ionische Gruppe eine Phosphatgruppe aufweisen.

Ist beabsichtigt, neben den Alkylpolyglykosiden noch weitere Emulgatoren einzusetzen, so ist der Fachmann im Rahmen der hier gegebenen Lehre in der Lage, die jeweiligen Systeme routinemäßig anhand der ihm bekannten Verfahren zur Viskositätsmessung auf newton'sches Viskositätsverhalten zu überprüfen.

Bei den als Emulgatoren eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen und tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Emulgatoren, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Perlglanzkonzentrate, die 20-30 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten und 15-45 Gew.-% an Emulgatoren enthalten, haben sich als erfindungsgemäß besonders vorteilhaft erwiesen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate gewünschtenfalls einen niedermolekularen, mehrwertigen Alkohol enthalten.

Eine Gruppe bevorzugt eingesetzter niedermolekularer, mehrwertiger Alkohole enthalten 2-12 Kohlenstoffatome und 2-10 Hydroxylgruppen. Solche Alkohole sind beispielsweise Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit, Dulcit, Glucose und Saccharose. Die Verwendung von Glycerin, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Sorbit und/oder Glucose ist besonders bevorzugt.

Die Verwendung von Glycerin als niedermolekularer, mehrwertiger Alkohol führt zu Perlglanzkonzentraten, die den Endprodukten einen besonders brillanten Perlglanz verleihen.

Eine weitere Gruppe bevorzugt eingesetzter niedermolekularer, mehrwertiger Alkohole stellen oligomere Ether, insbesondere auf Basis von Ethylenglykol, Propylenglykol und Glycerin dar. Dabei sind vor allem solche Produkte geeignet, deren mittlere Molmasse unterhalb von etwa 700 Dalton liegt. Vor allem die Di-, Tri- und Tetrameren von Ethylenglykol und Glycerin sind erfindungsgemäß verwendbar.

Die niedermolekularen, mehrwertigen Alkohole werden erfindungsgemäß bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eingesetzt.

Daneben enthalten die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate im wesentlichen Wasser.

Weiterhin können in untergeordneten Mengen Puffersubstanzen zur Einstellung des pH-Wertes auf Werte zwischen 2 und 8, z. B. Citronensäure und/oder Natriumcitrat, sowie anorganische Salze, beispielsweise Natriumchlorid, als Verdickungsmittel enthalten sein.

In einer ersten, bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate mit den üblichen, dem Fachmann bekannten Konservierungsmitteln versehen. Solche Konservierungsmittel sind beispielsweise Ameisensäure, Benzoesäure und PHB-Ester.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform sind die Perlglanzkonzentrate konservierungsmittelfrei. Unter konservierungsmittelfrei werden in diesem Zusammenhang Perlglanzkonzentrate verstanden, denen keine Konservierungsmittel zugesetzt wurden. Sie enthalten daher bevorzugt keine Konservierungsmittel bzw. Konservierungsmittel nur in solchen Mengen, wie sie aufgrund der gewählten einzelnen Rohstoffe mit diesen eingebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate sind mindestens in einem Temperaturbereich von 15 - 30 °C sehr gut pumpbar und über einen längeren Zeitraum, d. h. mindestens etwa 6 Monate, lagerstabil.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate kann so erfolgen, daß die Komponenten (A), (B) und (C) zunächst gemeinsam auf eine Temperatur erwärmt werden, die etwa 1 bis 30°C oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Dies wird in den meisten Fällen eine Temperatur von etwa 60 bis 90°C sein. Sodann wird zu dieser Mischung das auf etwa die gleiche Temperatur erwärmte Wasser hinzugegeben. Falls als Emulgator ein ionischer, wasserlöslicher Emulgator eingesetzt wird, kann es bevorzugt sein, diesen in der Wasserphase aufzulösen und mit dem Wasser zusammen in die Mischung einzubringen. Die wäßrige Phase kann auch bereits gegebenenfalls die Puffersubstanzen gelöst enthalten. Die entstehende Dispersion wird dann unter stetigem Rühren auf Raumtemperatur, d. h. auf etwa 25°C, abgekühlt. Die Viskosität des Perlglanzkonzentrates ist in den allermeisten Fällen so niedrig, daß auf den Einsatz besonderer Rühraggregate wie Homogenisatoren oder andere hochtourige Mischvorrichtungen verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate eignen sich zur Herstellung getrübter und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher oberflächenaktiver Stoffe. Sie können z.B. in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel wie Spülmittel, flüssige Feinwaschmittel und flüssige Seifen, bevorzugt aber in flüssige Körperreinigungs- und Pflegemittel wie z.B. Haarwaschmittel (Shampoos), flüssige Hand- und Körperwaschmittel, Duschbadzubereitungen, Badezusätze (Schaumbäder), Haarspülmittel oder Haarfärb Zubereitungen eingearbeitet werden.

Zur Erzeugung von Perlglanz werden den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40 °C die erfindungsgemäßen Perlglanzkonzentrate in einer Menge von 1

...

bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 5 Gew.-%, der Zubereitung zugesetzt und unter Rühren darin verteilt. Je nach Zubereitung und Einsatzkonzentration entsteht ein metallisch glänzender, dichter bis schwach glänzender, extrem dichter Perlglanz.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn darauf zu begrenzen.

Beispiel**1. Perlglanzkonzentrate**

Es wurden Perlglanzkonzentrate mit den in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzungen hergestellt.

Tabelle 1: Fließfähige Perlglanzkonzentrate

Komponenten	Mischung Nr. Gehalt [Gew.-%]					
	1	2	3	4	5	6
<b>Perlglanzbildner:</b>						
Cutina(R) AGS <sup>1</sup>	20	20	20	-	20	15
Cutina(R) GMS <sup>2</sup>	-	-	-	15	-	-
Comperlan(R) 100 <sup>3</sup>	-	-	3	5	-	5
Cutina(R) FS 45 <sup>4</sup>	-	-	-	2	-	-
<b>Emulgator:</b>						
Plantaren(R) H 1200 <sup>5</sup>	40	30	40	30	45	30
Dehydol(R) LS46	-	5	-	-	-	-
Texapon(R) N70 <sup>7</sup>	-	-	-	5	-	-
Cetiol(R) HE <sup>8</sup>	-	-	-	1	-	-
<b>Alkohol:</b>						
Glycerin <sup>9</sup>	-	10	-	-	15	-
1,2-Propylenglykol	7	-	-	-	-	-
Sorbit	-	-	-	10	-	-
Glucose	-	-	-	-	-	13
<b>Wasser, Mittel zur Viskositäts- und pH-Wert-Einstellung</b>						
	← a d 1 0 0 →					

- 1 Ethylenglykoldistearat (mind. 90 % Diester; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate) (HENKEL)
- 2 Glycerinmonostearat (ca. 50 % Monoestergehalt; CTFA-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (HENKEL)
- 3 Kokosfettsäuremonoethanolamid (ca. 95 % Amid; CTFA-Bezeichnung: Cocamide MEA ) (HENKEL)  
Zusammensetzung der Fettsäure:  
ca. 56 % Laurinsäure  
ca. 21 % Myristinsäure  
ca. 10 % Palmitinsäure  
ca. 13 % Stearinsäure und  
Ölsäure
- 4 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäure (CTFA-Bezeichnung: Palmitic Acid (and) Stearic Acid) (HENKEL)
- 5 C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkohol-1,4-glucosid (ca. 50 % Aktivsubstanz in Wasser; CTFA-Bezeichnung: Lauryl Polyglycose) (HENKEL CORP.)
- 6 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkohol + 4 Ethylenoxid (HENKEL)
- 7 Natriumlaurylethersulfat (ca. 72 % Aktivsubstanz in Wasser; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- 8 Polyol-Fettsäureester (CTFA-Bezeichnung: PEG-7-Glyceryl Cocoate) (HENKEL)
- 9 86 % in Wasser



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Perlglanzkonzentrat in Form einer wäßrigen Dispersion mit 10 - 40 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten und 15 - 55 Gew.-% an Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Emulgatoren um Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel (I),



in der R steht für einen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Z für einen Mono- oder Oligosaccharid, x für eine Zahl von 1,1 bis 5, oder deren Anlagerungsprodukte mit 1 bis 10 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid handelt, und das Perlglanzkonzentrat frei von Emulgatoren mit -COO<sup>-</sup>- und -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen ist.

2. Perlglanzkonzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) Z für Glucose und x für eine Zahl zwischen 1,1 und 2, insbesondere für eine Zahl zwischen 1,1 und 1,4 steht.
3. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als perlglanzbildende Komponenten

(A1) Ester der Formel (II),



in der R<sup>1</sup> eine lineare Fettacylgruppe mit 14 bis 22 C-Atomen, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder eine Gruppe R<sup>1</sup>, n = 2 oder 3 und x eine Zahl von 1 bis 4 ist,

und/oder

(A2) Monoalkanolamide der allgemeinen Formel (III),



in der  $R^3$  eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere mit 8 bis 18 C-Atomen, und X eine Gruppe  $-CH_2-CH_2-OH$ , eine Gruppe  $-CH_2-CH_2-CH_2-OH$  oder eine Gruppe  $-C(CH_3)_2-OH$  darstellt,

und/oder

(A3) lineare, gesättigte Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen

und/oder

(A4)  $C_{12-22}$ -Fettsäuremono-, -di- oder -triglyceride

enthalten sind.

4. Perlglanzkonzentrat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die perlglanzbildenden Komponenten zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 70 Gew.-%, aus Ethylenglykoldistearat bestehen.
5. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 - 30 Gew.-% an perlglanzbildenden Komponenten und 15 - 40 Gew.-% an Emulgatoren enthält.
6. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen niedermolekularen, mehrwertigen Alkohol enthält.
7. Perlglanzkonzentrat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare, mehrwertige Alkohol in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% enthalten ist.
8. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare, mehrwertige Alkohol 2 bis 12 C-Atome und 2 bis 10 Hydroxylgruppen enthält.
9. Perlglanzkonzentrat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare, mehrwertige Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe,

...

die aus den Substanzen Glycerin, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Glucose und Sorbit besteht.

10. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der niedermolekulare, mehrwertige Alkohol ausgewählt ist aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen und Polyglycerinen mit einer durchschnittlichen Molmasse unterhalb von 700 Dalton.
11. Perlglanzkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin nichtionogene Emulgatoren in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Alkylpolyglykosids, enthält.
12. Verfahren zur Herstellung von Perlglanzkonzentraten nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung der Komponenten (A), (B) und (C) auf eine Temperatur erwärmt, die 1 bis 30 °C oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung liegt, mit der notwendigen Menge Wasser etwa der gleichen Temperatur mischt und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.
13. Verwendung von Perlglanzkonzentraten nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, zur Herstellung getrübler und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher oberflächenaktiver Stoffe.
14. Verfahren zur Herstellung getrübler und perlglänzender flüssiger, wäßriger Zubereitungen wasserlöslicher oberflächenaktiver Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man den klaren wäßrigen Zubereitungen bei 0 bis 40 °C Perlglanzkonzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 5 Gew.-%, der Zubereitung zusetzt und unter Rühren darin verteilt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PL/EP 96/01198

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/50 C11D1/66 C11D1/86 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A71K C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 300 379 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25 January 1989 see the whole document ---	1,3,5-14
X	EP,A,0 376 083 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4 July 1990 cited in the application see the whole document & DE,A,38 43 572 ---	1,3,5-14
X	WO,A,92 13512 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20 August 1992 cited in the application see the whole document & DE,A,41 03 551 ---	1,3,5-14

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 1996

Date of mailing of the international search report

09.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PL./EP 96/01198

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 268 992 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 1 June 1988 see the whole document ---	1,3
P,X	DE,A,195 11 574 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23 November 1995 see the whole document -----	1,3,5-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PL/EP 96/01198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-300379	25-01-89	DE-A- 3724547 JP-A- 1051138	02-02-89 27-02-89
EP-A-376083	04-07-90	DE-A- 3843572 AU-B- 625976 AU-B- 4666589 CA-A- 2006248 WO-A- 9007323 EP-A- 0449904 ES-T- 2053936 JP-T- 4502636	28-06-90 23-07-92 01-08-90 23-06-90 12-07-90 09-10-91 01-08-94 14-05-92
WO-A-9213512	20-08-92	DE-A- 4103551 AT-T- 125149 AU-B- 652027 AU-B- 1174492 BR-A- 9205543 CA-A- 2103578 DE-D- 59202960 EP-A- 0570398 ES-T- 2074871 JP-T- 6504781	13-08-92 15-08-95 11-08-94 07-09-92 03-05-94 07-08-92 24-08-95 24-11-93 16-09-95 02-06-94
EP-A-268992	01-06-88	DE-A- 3640755 DE-D- 3789004 ES-T- 2061472 JP-A- 63150214 US-A- 4824594 US-A- 4948528 US-A- 5017305	09-06-88 17-03-94 16-12-94 22-06-88 25-04-89 14-08-90 21-05-91
DE-A-19511574	23-11-95	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP 96/01198

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A61K/50 C11D1/66 C11D1/86 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)

IPK 6 A71K C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 300 379 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25.Januar 1989 siehe das ganze Dokument ---	1,3,5-14
X	EP,A,0 376 083 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 4.Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,38 43 572 ---	1,3,5-14
X	WO,A,92 13512 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20.August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,41 03 551 ---	1,3,5-14
	---	
	---	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern zur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26.Juli 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

09.08.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2230 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bebenrater

Couckuyt, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 268 992 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 1.Juni 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,3
P,X	DE,A,195 11 574 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23.November 1995 siehe das ganze Dokument -----	1,3,5-14



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PL 1/EP 96/01198

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-300379	25-01-89	DE-A- 3724547 JP-A- 1051138	02-02-89 27-02-89
EP-A-376083	04-07-90	DE-A- 3843572 AU-B- 625976 AU-B- 4666589 CA-A- 2006248 WO-A- 9007323 EP-A- 0449904 ES-T- 2053936 JP-T- 4502636	28-06-90 23-07-92 01-08-90 23-06-90 12-07-90 09-10-91 01-08-94 14-05-92
WO-A-9213512	20-08-92	DE-A- 4103551 AT-T- 125149 AU-B- 652027 AU-B- 1174492 BR-A- 9205543 CA-A- 2103578 DE-D- 59202960 EP-A- 0570398 ES-T- 2074871 JP-T- 6504781	13-08-92 15-08-95 11-08-94 07-09-92 03-05-94 07-08-92 24-08-95 24-11-93 16-09-95 02-06-94
EP-A-268992	01-06-88	DE-A- 3640755 DE-D- 3789004 ES-T- 2061472 JP-A- 63150214 US-A- 4824594 US-A- 4948528 US-A- 5017305	09-06-88 17-03-94 16-12-94 22-06-88 25-04-89 14-08-90 21-05-91
DE-A-19511574	23-11-95	KEINE	